

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-042911

(43)Date of publication of application : 24.02.1988

(51)Int.Cl.

D01F 6/54

D01D 5/06

D01D 5/24

(21)Application number : 61-186279

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1986

(72)Inventor : NAKAYAMA YASUAKI

ONO MASAHIRO

YAMAMOTO TOSHIHIRO

(54) PRODUCTION OF MODACRYLIC YARN OF MODIFIED CROSS SECTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled yarn having improved shape retention of modified cross section free from voids, by using a spinning stock solution blended with an acrylic polymer containing an anionic monomer as a copolymerization component.

CONSTITUTION: A modacrylic polymer containing vinyl chloride and/or vinylidene chloride is dissolved in an organic solvent (dimethylformamide, etc.) and further blended with an acrylic polymer comprising an anionic monomer as a copolymerization component to give a spinning stock solution. The blending ratio of the acrylic polymer is 1W15wt%, more preferably 3W8wt%. The stock solution is spun from a spinneret of modified cross section to a coagulating bath of an aqueous solution of an organic solvent in a spinning draft ratio of 0.6W1.5, preferably 0.8W1.2, tow is provided with water or the aqueous solution of an organic solvent, plural threads of tow are combined and taken up.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-42911

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月24日

D 01 F 6/54
D 01 D 5/06
5/24

D-6791-4L

A-8521-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 異形断面モダクリル繊維の製造法

⑯ 特 願 昭61-186279

⑰ 出 願 昭61(1986)8月7日

⑱ 発 明 者 中 山 安 明 山口県防府市鐘紡町6番8-404
⑱ 発 明 者 大 野 雅 人 山口県防府市鐘紡町6番8-107
⑱ 発 明 者 山 本 俊 博 山口県防府市勝間2丁目5番12号
⑰ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

1. 発明の名称

異形断面モダクリル繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンを含有するモダクリル重合体を有機溶媒に溶解し、さらにアニオン性モノマーを共重合成分として含有するアクリル系重合体を添加せしめた紡糸原液を異形口金を用いて、前記有機溶媒の水溶液よりなる凝固浴中に紡糸ドラフト比0.6～1.5で紡糸し、次いで得られた異形断面モダクリル繊維トウに水又は前記有機溶媒の水溶液を付与せしめた後、複数本重ね合わせて引き取ることを特徴とする異形断面モダクリル繊維の製造法。

(2) モダクリル重合体が、アクリロニトリル40重量％以上と、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデン20～60重量％とスルホン酸基含有モノマー6重量％以下とよりなる重合体である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(3) アニオン性モノマーが、アリルスルホン酸ソーダ、メタリルスルホン酸ソーダ、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダから選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(4) アクリル系重合体がアクリロニトリル80～95重量％、アニオン性モノマー20～5重量％及び他の共重合成分0～20重量％とよりなる特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(5) アクリル系重合体がアクリロニトリル40～90重量％とアニオン性モノマー20～5重量％と塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデン40～5重量％とよりなる特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(6) アクリル系重合体の添加率が紡糸原液中全重合体に対して1～15重量％である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(7) アクリル系重合体の添加率が、紡糸原液中

の全重合体に対して3～8重量%である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

- (8) 紡糸原液の溶媒がジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン又はジメチルスルホキシドである特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- (9) 紡糸ドラフト比が0.8～1.2である特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- (10) 異形断面が扁平、菱型、亜鈴、U字、三角、Y字、十字、5星、6星である特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- (11) 異形断面モダクリル繊維トウに付与せしめる有機溶媒の水溶液が、凝固浴と同一成分からなり、かつ凝固浴より水成分が多いものである特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- (12) 異形断面モダクリル繊維トウに付与せしめる水又は有機溶媒の水溶液の温度が30℃以下である特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- (13) 異形断面モダクリル繊維トウに付与せしめる水又は有機溶媒の水溶液を、噴霧状又はシ

昭58-29784号報)がそれである。またANとVC₈₂とよりなる重合体の重合開始前又は重合後にANとスルホン酸誘導体とよりなる重合体を添加せしめた紡糸原液(米国特許4,224,210号、米国特許4,228,108号、米国特許4,287,148号)が提案されている。しかし光沢改良、風合変更及び分割性を目的とした異形断面モダクリル繊維の製造においては異形断面の形態を維持するために、紡糸ドラフト比(以下i値と略称する)を高目に設定することが必須であり、必然的にボイドが発生し易くなるため上述の紡糸原液では失透防止が必ずしも充分でなかった。

一方異形断面モダクリル繊維は、通常の円形口金を用いたモダクリル繊維に比較して、接点が増加し膠着が著しくなるため、凝固浴の有機溶媒濃度を通常の55～65重量%から45～55重量%にまで低下させることが必須である。しかし有機溶媒濃度が低くなると、異形断面の形態維持が得難くなるばかりでなく、凝固浴から溶媒を回収する際に凝固浴中の溶媒濃度が低い程回収コス

トがかり不経済であるという問題も有していた。

8. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は異形断面モダクリル繊維の製造法に関するものである。

(従来の技術)

湿式紡糸、特に有機溶媒系湿式紡糸によって製造されるモダクリル繊維は、アクリル系繊維に比較してボイド発生による失透が引き起こされ易く、これを防止するため紡糸原液に特別の工夫がなされていることは良く知られたことである。

本発明者らが、先に提案したアクリロニトリル(以下ANと略称する)と塩化ビニル(以下VC₈と略称する)及び/又は塩化ビニリデン(以下VC₈₂と略称する)と、必要ならばさらに他の不飽和単量体とよりなる重合体の重合開始前、重合中又は重合後にANとアニオン性モノマーとよりなる重合体を添加せしめた紡糸原液(特公昭58-9299号報、特公昭58-9800号報、特公

トがかかり不経済であるという問題も有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はかかる従来技術のもつ欠点、すなわち有機溶媒系で異形断面モダクリル繊維を湿式紡糸して製造するに際して、失透性が高くなり異形断面形態維持性が悪くなるという品質上の欠点及び凝固浴中の有機溶媒濃度が低くなるという経済上の欠点を解決しようとするものである。

本発明の目的は、ボイドのない異形断面の形態維持性に優れた異形断面モダクリル繊維を工業上有利に製造する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明は、かような従来の問題点に着目してなされたもので、塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデンを含有するモダクリル重合体を有機溶媒に溶解し、さらにアニオン性モノマーを共重合成分として含有するアクリル系重合体を添加せしめた紡糸原液を異形口金を用いて、前記有機溶媒の水溶液よりなる凝固浴中に紡糸ドラフト比0.6～1.5で紡糸し、次いで得られた異形断面モダクリル繊

維トウに水又は前記有機溶媒の水溶液を付与せしめた後、複数本重ね合わせて引き取ることを特徴とする異形断面モダクリル繊維の製造法により達成される。

本発明方法に於いて使用するモダクリル重合体は、ANとVCl及び/又はVCl₂及びスルホン酸基含有モノマーよりなる重合体であり、用途に応じ適宜割合を決めることができるが、AN 40重量%以上とVCl及び/又はVCl₂ 20～60重量%とスルホン酸基含有モノマー 5重量%以下よりなる重合体が好ましい。モダクリル繊維用紡糸原液に添加せしめるアクリル系重合体のアニオン性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそれらの塩がある。好ましくは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(以下AMPSと略称する)又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ(以下SAMPSと略称する)が良い。

である。

紡糸原液中のモダクリル重合体及びアクリル系重合体の合計濃度は、通常20～85重量%であり、好ましくは23～80重量%である。また、紡糸原液中にモダクリル重合体、アクリル系重合体、溶媒の外に10重量%以下の水が入っていても何等さしつかえなく、特に2～6重量%の水が存在すると、ボイドの少ない緻密な繊維が得られるばかりか、溶媒回収負荷も低減するので好ましい。

凝固浴中の有機溶媒濃度は、後述する紡糸して得られた異形断面モダクリル繊維トウを複数本重ね合わせて引き取るに際し、重ねる前に予め水又は前記有機溶媒の水溶液を付与することを併用することによって通常の円形口金を用いたモダクリル繊維のそれに近く出来る。したがって55～65重量%が好ましい。凝固浴の温度は15～50℃が好ましい。

紡糸ドラフト比は0.6～1.5が必要であり、好ましくは0.8～1.2である。0.6未満では異形断

アクリル系重合体は、通常AN 80～95重量%、アニオン性モノマー 20～5重量%及び他の共重合成分 0～20重量%よりなるもので良いが、難燃性を賦与するためには、AN 40～90重量%とアニオン性モノマー 20～5重量%とVCl及び/又はVCl₂ 40～5重量%よりなるものが好ましい。

アクリル重合体のモダクリル繊維用紡糸、原液への添加率は紡糸原液中全重合体に対して1～15重量%が好ましく、8～8重量%がより好ましい。1重量%未満ではボイド発生を防止し、異形断面の形態維持せしめる効果が充分でない。一方15重量%を超えると、上記効果が飽和するのみならず、スルホン酸含有モノマーの比率が高くなり、染色性の点からも好ましくない。

紡糸原液の溶媒は、上記モダクリル重合体及びアクリル系重合体を溶解させるものであれば良く特に限定はされないが、好ましくはジメチルホルムアミド(以下DMFと略称する)、ジメチルアセトアミド、アセトン又はジメチルスルホキシド

面の形態維持が難しく、1.5を超えると紡糸浴中で単糸切れが発生するなど可紡性の点から好ましくない。

異形断面形状は扁平、変型、亜鉛、U字、三角、Y字、十字、5星及び6星が光沢改良、風合変更及び分割性の効果から好ましいが、何らこれらに限定されるものではない。

凝固浴から立ち上がった異形断面モダクリル繊維トウは、多く重ねられる程トータルアニールが上がり生歪性が良いので通常2～10本の該トウを重ねるが、凝固浴濃度より若干高い溶媒濃度をもった有機溶媒の水溶液がトウ間にとじ込められ、引き取り力及びニップローラー圧などにより該トウ同志の膠着が発生し易い。これを防止するためには、該トウ間の溶媒濃度を低下させることが好ましく、このため該トウを重ねる前に予め水又は有機溶媒の水溶液を付与することが好ましい。水単独であると膠着防止効果は著しく良好であるが、有機溶媒の水溶液でも良い。好ましい有機溶媒の水溶液としては凝固浴と同一成分からなり、かつ

凝固浴より水成分が多いものである。

また水または有機溶媒の水溶液の温度も特に限定されないが30℃以下であることが好ましい。水又は有機溶媒の水溶液を付与する方法としては浸漬法、噴霧法、シャワー法などありいずれの方法でも効果がある。しかし噴霧法、シャワー法が簡便であり好ましい。

引き取り後、水洗、前オイル付与、前乾燥、延伸、後オイル付与、クrimp付与、クrimpセット及び後乾燥などの通常の工程を経て、異形断面モダクリル繊維を得ることが出来る。

(実施例)

以下実施例により本発明を詳述する。なお実施例に示される部及び%は、特に断りのない限りすべて重量基準によるものである。

実施例1









AN/VC₂/アリスルホン酸ソーダ(以下SABと略称する)=57/40/8の組成で分子量5.5万のモダクリル重合体24部と、AN/8AMP8=85/15の組成で分子量3万のアクリ

ル系重合体a部とをDMF(73-a)部と水3部の混合溶液に溶解して紡糸原液を得た。上記紡糸原液を0.8mm×0.05mmのスリット状断面を有する2万ホールの口金を通して、紡糸ドラフト0.9で凝固浴DMF/水=58/22、20℃に紡出して得た扁平モダクリル繊維トウを4本重ね合わせて引き取るに際し、該トウ1本ずつにDMF/水=20/80(20℃)組成の水溶液を予め5ℓ/分シャワー法により付与した後、第2浴にて5倍延伸した。

その後さらに水洗、前オイル付与、前乾燥、後オイル付与、クrimp付与、クrimpセット、後乾燥を行ない、7デニールの扁平モダクリル繊維を得た。

第1表から判るように、アニオン性モノマーを共重合成成分として含有するアクリル系重合体を紡糸原液に添加混合せしめると、ボイド発生のない異形断面形態維持性の良い扁平モダクリル繊維が得られた。

第 1 表

Exp. No.	アクリル系重合体混合比率		製 品 断面形態	判 定	備 考
	原 液 ベース (a部)	全重合体 ベース (%)			
Exp.-1	0	0		×	比較例
2	0.12	0.5		△	本発明例
3	0.24	1		○	"
4	0.74	3		◎	"
5	1.26	5		◎	"
6	2.67	10		◎	"
7	4.24	15		○	"
8	6.00	20		△	" (染色性悪化)

6万のアクリル系重合体1部とをDMF72部と水3部の混合溶液に溶解して紡糸原液を得た。上記紡糸原液をbmm×cmmのスリット状断面を有する1万ホールの口金を通して、紡糸ドラフトdで凝固浴DMF/水=58/42、20℃に紡出して得た扁平モダクリル繊維トウを4本重ね合わせて引き取るに際し、該トウ1本ずつにDMF/水=20/80(20℃)組成の水溶液を予め5ℓ/分シャワー法により付与した後第2浴にて5倍延伸した。その後実施例1と同様な工程を経て15デニールの扁平モダクリル繊維を得た。







第2表から判るように、紡糸ドラフトを0.6～1.5とすることによって異形断面形態維持性の良い扁平モダクリル繊維が得られた。

(以 前 未 白)

実施例2

AN/VC₂/SAB=57/40/8の組成で分子量5.5万のモダクリル重合体24部と、AN/VC₂/8AMP8=60/20/20の組成で分子量

第 2 表

Exp. No.	スリットサイズ b × c	紡糸ドラフト d	製品 断面形態	判定	備 考
Exp. -9	0.29×0.037	0.3		×	比較例
10	0.41×0.052	0.6		○	本発明例
11	0.47×0.06	0.8		◎	"
12	0.58×0.067	1.0		◎	"
13	0.59×0.073	1.2		◎	"
14	0.65×0.082	1.5		○	"
15	0.76×0.094	2.0	紡出不能	×	比較例

実施例 3









AN/VC42/8AS=57/40/8 の組成で分子重 5.5 万のメダクリル重合体 24 部と AN/SAMPS=80/20 の組成で分子重 4 万のメダクリル系重合体 1 部とをジメチルスルホキシド（以下 DM80 と略称する）71 部と水 4 部の混合溶液に溶解して紡糸原液を得た。上記紡糸原液を一边 0.126 mm の正三角形断面を有する 4.5 万ホー

ルの口金を通して、紡糸ドラフト 1.0 で凝固浴 DM80/水 = e/(100-e)、25℃ 紡出して得た三角断面メダクリル繊維トウを 4 本重ね合わせて引き取るに際し、該トウ 1 本ずつに DM80/水 = 90/10 (20℃) 組成の水溶液を予め 3 ℓ/分噴霧法により付与した後第 2 浴にて 5 倍延伸した。その後実施例 1 と同様な工程を経て 8 デニールの三角断面メダクリル繊維を得た。なお同条件にて噴霧なしのものも比較例として紡糸した。

これを 51 mm 長にカットして開綿後プラット社製シャーレミニチュア紡績機のカード機にて 15 ℓ 中の分繊不良糸の個数を肉眼にてカウントした。

第 3 表の如く、凝固浴の DM80 濃度が低いと分繊性は良いが、製品の三角断面形態維持性がやや悪くなる。一方凝固浴の DM80 濃度が高いと三角断面形態維持性は良いが、分繊不良糸が多発する。しかし本発明例のように水溶液を噴霧すると、三角断面形態維持性と分繊性の両方の品質を満足するものが得られた。

第 3 表

Exp. No.	凝固浴濃度	噴霧 有・無	製品分析		判定	備 考
	DM80/水 重量%		断面形状	分繊不良 個/15ℓ		
Exp.-16	65/35	有		17	◎	本発明例
17	"	無		82	×	比較例
18	60/40	有		12	◎	本発明例
19	"	無		58	×	比較例
20	55/45	有		5	○	本発明例
21	"	無		42	×	比較例
22	50/50	有		4	○	本発明例
23	"	無		25	×	比較例

(発明の効果)

本発明方法によれば、アニオン性モノマーを共重合成分として含有するメダクリル系重合体を添加せしめた紡糸原液を用いることにより、ボイドがなく、異形断面形態の維持性が良くなると同時に、異形断面メダクリル繊維トウに予め水又は凝固浴

使用溶媒の水溶液を付与した後複数本重ね合わせて引き取ることによって、凝固浴中の溶媒濃度を高めても膠着が防止でき、分繊性の良い異形断面メダクリル繊維を工業上有利に製造出来る。

出願人 鐘紡株式会社

手続補正書

昭和62年9月26日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第186279号

2. 発明の名称

異形断面モダクリル繊維の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都墨田区墨田五丁目17番4号

名称 (095) 鐘紡株式会社

代表者 岡本 進

連絡先

〒584 大阪市都島区友潮町1丁目5番90号

鐘紡株式会社特許部

電話 (06) 921-1251

4. 補正命令の日付

自 発

5. 補正により増加する発明の数 な し

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書の記載を下記のとおり、訂正する。

訂正箇所	誤	正
第5頁9, 10行	比(以下1価と略称する)を	比を
第7頁14行	メタリルスルホン酸	メタリルスルホン酸
第8頁8行	紡糸、原液	紡糸原液
第12頁4行	ドラフト	ドラフト比
第12頁5行	22	42
第14頁4行	ドラフト	ドラフト比
第14頁12行	ドラフト	ドラフト比
第16頁1行	ドラフト	ドラフト比
第16頁5行	90/10	10/90

以 上

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成6年(1994)2月8日

【公開番号】特開昭63-42911

【公開日】昭和63年(1988)2月24日

【年通号数】公開特許公報63-430

【出願番号】特願昭61-186279

【国際特許分類第5版】

D01F 6/54 D 7199-3B

D01D 5/06

5/24 A 7199-3B

手続補正書

平成 5 年 5 月 25 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第186279号

2. 発明の名称

異形断面モダクリル繊維の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都墨田区墨田五丁目17番4号

名称 (095) 鐘 紡 株 式 会 社

代表者 永 田 正 夫

連絡先

〒534 大阪市都島区友浜町1丁目5番90号

鐘 紡 株 式 会 社 特 許 部

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書の第15頁4行に記載の「 $b \times c$ 」を「 $b \text{ mm} \times c \text{ mm}$ 」と補正する。

(2) 明細書の第1⁵頁第2行～第3行に記載の「紡糸ドラフト」を「紡糸ドラフト比」と補正する。

以 上